



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0064557
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 09월 17일
Date of Application SEP 17, 2003

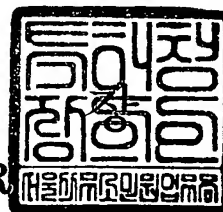
출원인 : 대한민국(서울대학교 총장)
Applicant(s) Seoul National University



2003 년 09 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.09.17
【발명의 명칭】 인산염계 저유전율 세라믹 조성물 및 이를 이용한 유전체 기판 제조 방법
【발명의 영문명칭】 Phosphate Ceramic Compositions with Low Dielectric Constant and Method for Manufacturing Dielectric Substrate Using The Same
【출원인】
【명칭】 대한민국 (서울대학교 총장)
【출원인코드】 2-2000-047513-2
【대리인】
【성명】 이재화
【대리인코드】 9-1998-000398-5
【포괄위임등록번호】 2002-060315-0
【발명자】
【성명】 홍국선
【출원인코드】 4-1995-101769-3
【발명자】
【성명의 국문표기】 김동완
【성명의 영문표기】 KIM, Dong Wan
【주민등록번호】 730110-1010219
【우편번호】 153-032
【주소】 서울특별시 금천구 시흥2동 벽산아파트 521동 611호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 류현승
【성명의 영문표기】 RYU, Hyun Seung
【주민등록번호】 730531-1552914
【우편번호】 151-061
【주소】 서울특별시 관악구 봉천11동 178-61번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 홍희범
 【성명의 영문표기】 HONG, Hee Bum
 【주민등록번호】 741014-1227118
 【우편번호】 151-029
 【주소】 서울특별시 관악구 신림본동 10-191번지
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김정렬
 【성명의 영문표기】 KIM, Jeong Ryeol
 【주민등록번호】 760429-1047210
 【우편번호】 463-060
 【주소】 경기도 성남시 분당구 이매촌 삼성아파트 1012동 302호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 조인선
 【성명의 영문표기】 CHO, In Sun
 【주민등록번호】 770121-1716618
 【우편번호】 740-150
 【주소】 경상북도 김천시 신음동 633번지
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이재화 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	1 면	1,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	10 항	429,000 원
【합계】		459,000 원
【면제사유】	국가	
【면제후 수수료】	0 원	

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 유전율이 낮고 마이크로파, 밀리미터파 등의 고주파 대역에서 유전손실이 낮은 유전체 기판용 인산염계 유전체 세라믹 조성물 및 이를 이용한 유전체 기판의 제조 방법에 관한 것으로, $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$)으로 표현되며, A' 및 A"는 Ca, Ba, Sr, Zn, Mg, Mn, Cu를 구성하는 그룹에서 선택된 원소이다. 또한 상기 유전체 조성물에 소결 조제 및 첨가제를 혼합하여, 1000℃ 이하의 낮은 온도에서 소결이 가능하므로 은 또는 은/팔라듐, 구리 전극과 동시에 소성할 수 있으며, 또한 공진 주파수 온도 계수 등과 같은 유전 특성을 조절할 수 있으므로, 온도 안정 캐패시터(NPO MLCC), 마이크로파용 오실레이터, 기판, 필터, 평면 안테나 등의 기판 재료로써 유용하게 사용될 수 있다.

【색인어】

유전체, 인산염계, 저유전율, 소결조제, 저온소결, 유전체기판

【명세서】

【발명의 명칭】

인산염계 저유전율 세라믹 조성물 및 이를 이용한 유전체 기판 제조 방법 {Phosphate Ceramic Compositions with Low Dielectric Constant and Method for Manufacturing Dielectric Substrate Using The Same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 마이크로파 영역에서 마이크로파 집적 회로(MIC, microwave integrating circuit) 등에 사용되는 공진기, 적층 세라믹 캐패시터, 필터용 유전체, 안테나, 유전체 도파로(waveguide)용 재료와 같은 내부 도체를 갖는 전자부품 등의 기판(substrate) 재료에 적합한 유전 특성을 지닌, 즉, 유전 손실과 유전율이 작으며 온도 안정적이고, 첨가제를 통한 저온 소결이 가능해서, 은, 구리, 은/팔라듐 등의 금속 전극과 동시 소성이 가능한 인산염계 유전체 세라믹 조성물 및 이를 이용한 유전체 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- <2> 최근, 정보의 고속 전달 및 이동 통신의 발달에 따라 집적 회로에 있어서, 소형화, 고밀도화뿐만 아니라 취급되는 신호수의 증가로 수 GHz 및 그 이상의 주파수 이용이 활발히 연구되고 있으며, 부품이나 기판에 사용되는 유전체 조성물에 대해서도, 이와같은 고주파 대역에 적합한 재료가 크게 요구되고 있다.
- <3> 일반적으로, 유전율이 낮을수록 유전체 내부에서 신호 전달 속도가 빨라지기 때문에, 고주파 대역에서 부품으로는 유전율이 낮은 것이 바람직하다. 그리고 신호 전달상에서 선택도를

높이기 위해 유전 손실이 낮은, 즉 품질 계수가 높으며, 온도 안정성이 우수한 유전체가 요구된다.

<4> 또한 실장 기판의 내부 도체나 전극으로 이용되는 도전 재료는 손실과 발열이 적도록 비저항이 낮으며, 저가의 물질인 Ag, Cu 금속이 유리하지만, 이와 같은 전극은 모두 용점이 1000℃ 미만으로 낮아 기판과의 동시 소성을 위해서는 유전체 조성물도 1000℃ 이하에서 소성이 가능해야 한다.

<5> 기존에 사용되는 기판 재료로서 저온 소성이 가능한 조성물로서는 유리 세라믹스(glass ceramics)가 대표적인데, 이 것은 알루미나 등의 세라믹에 다량의 유리를 혼재시킨 것으로 유리의 연화에 의하여 저온 소성이 가능하게 하고, 세라믹과 다양한 유리와의 조합으로 물성의 개량이 가능하다.

<6> 특개평 10-297960호에 개시되어 있는 발명은 Zn_2SiO_4 및 SiO_2 세라믹에 SiO_2-Li_2O-ZnO 유리를 이용하여 소성 온도를 800~1000℃로 낮추고 유전 손실과 유전율이 낮은 조성물에 관한 것이다.

<7> 그러나 유리 세라믹스는 다량의 유리 조성 함유에 의해 일반적으로 유전율은 낮지만 품질 계수도 현저히 저하되어 고주파 대역에서 유전 손실이 크다. 또한 공진 주파수 온도 계수의 조절이 불리하여 온도 안정성이 낮은 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 따라서, 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 감안하여 안출된 것으로,

그 목적은 유전체로 오산화인(P_2O_5)과 2가 금속(Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Cu, Mn) 산화물을 다양한 비율로 혼합하여 저유전율을 확보하고, 2가 금속 이온들의 고용체 형성으로 유전 물성 조절이 용이하도록 하였으며, 글래스가 아닌 소량의 소결 조제 및 첨가제를 이용하여 Ag 전극을 사용할 수 있도록 저온 소결을 가능하게 하며, 품질 계수의 저하없이 기존의 알루미나계의 유전체보다 온도 안정성이 우수한 유전체 세라믹 조성물을 제공하는데 있다.

- <9> 아울러, 본 발명은 생체 재료와 형광 특성에만 국한되었던 인산염계 세라믹 조성물들의 고주파 대역에서의 유전 특성 및 저온 소결 가능성을 확인하고, 저유전율계 세라믹 조성물로써, 은, 구리, 은/팔라듐 등의 금속 전극과 동시 소성을 통하여 적층 세라믹 캐패시터, 유전체 도파로용 재료 등으로의 이용 가능성을 확대하는데 다른 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <10> 상기한 목적을 달성하기 위해서 본 발명은 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, A' 및 $A'' = Ca, Ba, Sr, Zn, Mb, Mn, Cu$)로 표현되는 유전체 조성물에 관한 것이다.
- <11> 본 발명은 상기한 조성이 되도록 제 2인산 암모늄($(NH_4)_2HPO_4$)과 2가 이온 산화물을 적당한 몰비로 혼합한 다음 하소한 후 첨가제를 첨가하여 하소된 분말을 분쇄한 후 결합제를 첨가하여 성형하는 단계와 소결하는 단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 유전체 세라믹 제조방법을 제공한다.
- <12> 본 발명의 마이크로파 유전체 세라믹 조성물은 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 에서 A'' 를 첨가하지 않은 세라믹 조성물과 A'' 에 2가 이온 Ca, Ba, Sr, Zn, Mb, Mn, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 원소의 산화물을 첨가한 세라믹 조성물, 그리고 상기 조성물에 B_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO 중에서 선택된 1 종 이상의 산화물을 소결조제로 첨가하여 제조된다.

- <13> 한편 본 발명에서는 상기 소결 조제중에서 B_2O_3 의 경우와 동일한 역할을 하는 다른 것으로 대체할 수 있는 바, 구체적으로는 보론을 함유한 유리, 예를 들어 $Li_2O-B_2O_3$, $SiO-B_2O_3$, $ZnO-B_2O_3$ 등의 보로실리케이트(borosilicate) 또는 보레이트(borate)를 첨가할 수 있다. 이와 같은 경우에도 $900^\circ C$ 에서 저온 소결이 가능하다.
- <14> $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 계에서 $x=1/3$ 이고 $A''=0$ 일 때 세라믹 조성물은 A' (A' 및 $A''=Ba, Ca, Mg, Sr, Zn, Ni, Mn, Cu$)에 다양한 2가 이온들이 이용되며, 이 조성물에서 A'' 양이온을 2가 이온으로 고용 첨가한 조성물은 형광 물질로서 많은 연구가 되어 있을 뿐 마이크로파 대역에서 유전 특성에 대한 보고가 이루어지지 않았다. [A.G. Nord and P.Kierkegaard, Acta Chem. Scand. 22, 1466(1968) and J.F.Sarver, M.V.Hoffman, and F.A. Hummel, J.Electrochem. Soc.108,1103(1961) etc]
- <15> 위의 과정을 통해 얻은 $x=1/4$, $A''=0$ 인 조성물과 $x=1/3$, $A''=0$ 일 경우의 세라믹 조성물에서 각각의 양이온에 대해 유전 특성을 확인하였다.
- <16> $x=1/4$ 과 $x=1/3$ 인 두 조성물 모두 마이크로파 대역에서 유전 특성이 우수하지만, $x=1/4$ 일 경우 A' 양이온이 Zn인 경우와, $x=1/3$ 일 경우 A' 양이온이 Cu, Zn, Mn일 때를 제외하고는 소결 온도가 모두 $1100^\circ C$ 이상이어서 은, 구리, 은/팔라듐과 같은 저융점 금속 전극과는 함께 소성할 수 없다.
- <17> 따라서, 첫 번째로 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 계에서 $x=1/3$, $A''=0$ 조성물에서는 $850^\circ C$ 에서 저온 소결이 되는 Cu, Mn, Zn 이온을 양이온 치환제로 사용하여 다른 이온들과 치환하여 저온 소결 및 유전 특성의 향상을 가능하게 했다.

- <18> 이 경우 치환제의 치환량은 0.01~50몰% 범위인 것이 바람직한데, Cu를 치환하는 경우 상기 범위를 넘어가는 치환은 세라믹 조성물의 온도에 따른 공진 주파수의 변화를 증가시키며, Mn을 상기 범위에 벗어나는 양으로 치환을 하면 품질 계수의 감소를 유발한다. Zn의 과도한 치환은 품질 계수의 감소와 온도에 따른 공진 주파수의 변화의 감소를 동시에 유발한다. 상기의 치환을 하면 저온에서 소결이 가능하게 되므로 소결 조제를 첨가하지 않아도 된다.
- <19> 두 번째로, $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 계에서 $x=1/4$, $A'=0$ 인 조성물에서도 A' 와 A'' 에 다른 2가의 양이온을 첨가하여 소결 특성과 유전 특성을 확인하였다.
- <20> 소결 온도는 1000~1200℃로 비교적 높지만, 소결 밀도 및 품질 계수가 향상되었다. 하지만 Ba나 Ca같은 일부 조성물에서는 유전 특성의 저하가 있으므로, 적당한 양이온의 선택을 통해, 유전 특성의 향상을 얻을 수 있다.
- <21> 또한 본 발명에서는 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 계에서 $x=1/4$, $A'=0$ 인 조성물과 $x=1/3$, $A'=0$ 인 조성물의 경우 일부 조성물의 경우 소결 온도가 1100℃ 이상에서 소결되기 때문에 은, 구리, 은/팔라듐과 같은 저융점 전극과는 함께 소성할 수 없기 때문에 Bi_2O_3 , B_2O_3 , CuO 에서 선택된 하나 이상의 저온 소결조제를 각각 0.01~5중량부 첨가하여 그 저온 소결을 시행하였다.
- <22> $x=1/4$, $A'=0$ 인 조성물의 경우, Bi_2O_3 , B_2O_3 , CuO 와 같은 저온 소결 조제를 첨가하면 소결성이 향상되며, 공진 주파수 온도 계수 특성이 개선되어 $\pm 0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하의 값을 갖기 때문에 온도 안정성이 요구되는 부품, 예를 들어 온도 안정 적층 캐패시터(NPO MLCC)에 사용할 수 있다.

- <23> 이 뿐만 아니라 상기 유전체 조성물은 10~19GHz 주파수에서 30,000 이상의 우수한 품질 계수(Qxf)를 갖기 때문에 마이크로파용 필터, 오실레이터, 평면안테나, MCM 등과 같은 통신 부품용 기판 재료로 사용할 수 있다.
- <24> 그리고 본 발명에 의한 상기 유전체 조성물은 900~950℃의 소결 온도 범위에서 유전 특성 변화가 거의 없으며, 공진 주파수 온도계수(τ_f)가 $\pm 0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하의 값을 갖는 조성 범위가 넓다.
- <25> 이하 본 발명의 세라믹 유전체의 제조방법에 대해서 살펴보고자 한다.
- <26> 본 발명에 의한 유전체 세라믹은 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 에서 x는 0~1영역이며, A''을 넣지 않은 경우와 A''을 양이온 치환제로 사용한 조성물이다.
- <27> 상기 조성물은 공기중 900~1200℃의 온도 범위에서 2시간 하소하여 단일상을 합성하였다.
- <28> 소결은 공기중 900~1200도 영역에서 행하였으나, $x=1/3$ 일 때 A''에 Cu와 Zn를 넣은 경우를 제외하고는 저온 소결 특성이 떨어지므로 저온 소결 특성을 부여하기 위하여 다음과 같은 방법으로 저온 소결용 유전체 조성물을 제조한다.
- <29> 상기 조성물에 CuO, Bi₂O₃, B₂O₃ 중에 선택된 적어도 하나 이상의 소결 조제를 첨가한 후, 수분을 제거하고 하소한 다음, 이를 분쇄하고 여기에 결합제를 첨가하여 성형 및 소결하여 유전체 조성물을 제조한다.
- <30> 상기와 같은 유전체 세라믹 조성물의 제조 방법은 실제 적층 부품을 제조하는데 그대로 사용될 수 있다.

- <31> A"에 양이온 치환제를 첨가한 경우 소결 조제 또는 첨가제를 선택적으로 첨가하여 실제 적층 부품을 만들기 위한 공정을 설명하면 다음과 같다.
- <32> 먼저 상기와 같은 출발 물질을 칭량하여 준비하고, 여기에 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butiral)과 가소제(plasticizer)를 첨가하여 이들을 함께 유기 용매에 투입한 다음 24시간 혼합하여 테이프 성형(tape casting)용 슬러리를 만든다.
- <33> 이렇게 준비된 슬러리를 탈포(deairing)한 후, 테이프 성형기(Tape caster)를 사용하여 두께 10~150 μ m의 얇은 유전체 테이프를 성형한 후 성형체 테이프에 1000℃ 이하의 용점을 갖는 저용점 전극용 페이스트를 사용하여 내부 전극을 인쇄한다.
- <34> 그리고 내부 전극이 인쇄된 테이프를 40~70℃로 가열하면서 압력을 가해 적층(lamination)하고, 이를 일정한 크기로 자른 다음, 유기물 분해 공정(binder burn-out)을 거쳐 1000℃ 미만에서 소결한다.
- <35> 이상에서는 유전체 적층 테이프를 제조하는 공정을 설명하였으나, 이와 같은 유전체 테이프 대신에 유전체 분말을 사용한 페이스트를 만들고, 이를 여러번 인쇄(printing)하여 적층 부품을 만드는 것도 가능하다.
- <36> 본 발명에 의하여 제조된 유전체 조성물은 900℃ 부근에서 소결이 가능하므로 순수 은(Ag)과 같은 저용점 전극과 동시에 소결이 가능하고, 또한 공진 주파수 온도 계수가 ± 10 ppm/℃ 이하의 값을 갖기 때문에 온도 안정성이 요구되는 부품, 예를 들어 온도안정 적층 캐패시터(NPO MLCC)에 사용할 수 있다. 이 뿐만 아니라 상기 유전체 조성물은 10~19GHz 주파수에서 30,000 이상의 우수한 품질계수(Qxf)를 갖기 때문에 마이크로파용 필터, 오실레이터, 평면 안테나, MCM 등과 같은 통신 부품의 기판으로 사용할 수 있다.

- <37> 그리고 본 발명에 의한 상기 유전체 조성물은 900~950℃의 소결 온도 범위에서 유전 특성 변화가 거의 없으며, 공진주파수 온도계수(τ_f)가 $\pm 0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하의 값을 갖는 조성 범위가 넓기 때문에 안정적으로 응용 제품을 생산할 수 있게 한다.
- <38> 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <39> 1. 실시예 1 ~ 실시예 5
- <40> 실시예 1 ~ 실시예 5는 $(1-x)\text{AO}-x\text{P}_2\text{O}_5$ 조성에서 A 양이온을 Ca로 고정한 대표 조성으로 오산화인과의 비율(x)을 0에서 1까지 변화시킨 경우 소결 특성과 유전 특성을 확인하기 위하여 고주파용 유전체 조성물을 제조하였다. 그 제조 공정과 제조된 고주파용 소결 특성과 유전 특성을 분석한 결과를 설명하면 아래와 같다.
- <41> 출발 물질로 99.9%의 CaCO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 x의 변화량에 맞게 칭량하고, 이를 폴리에틸렌 병에 에탄올과 분말의 무게비가 1 : 1이 되도록 넣은 다음, 원활한 혼합을 위해 분산제(Cerasperse 5468CF, Sannopco, Japan)를 1중량부 첨가한다. 이렇게 준비된 시료를 볼밀에 넣고 안정화 지르코니아 볼(Yttria stabilized Zirconia)을 사용하여 24시간 혼합(mixing)하였다.
- <42> 혼합된 슬러리를 오븐에서 100℃로 가열하여 용매를 제거한 후, 알루미나 도가니에 담아서 1000~1300℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 위의 혼합공정과 동일한 방식으로 24시간 분쇄(milling)하였다.
- <43> 분쇄후 100℃ 오븐에서 건조한 분말에 결합제로서 폴리비닐알콜(PVA, Polyvinyl alcohol)을 10중량부 첨가한 후 조립화(granulation)하였다. 조립화된 분말은 1000kg/cm²의 압

력으로 지름 10mm, 높이 4~6mm의 실린더형으로 성형하여 이들을 1100~1300℃ 범위에서 공기 분위기 하에서 소결(sintering)하였다. 이 때, 승온 속도는 분당 5℃이며 냉각은 로냉하였다.

<44> 이와 같이 제조된 소결 시편에 대하여 다음과 같은 유전 특성을 조사하였다. GHz 주파수 대역에서의 유전 특성은 공동법(Transmission cavity method) 및 원주형 공진 기법(Post resonator method)을 사용하여 휴렛 팩커드사 HP8720C 회로망 분석기(Network Analyzer)로 측정하였다.

<45> 다음 표 1은 $(1-x)\text{CaO}-x\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 1$)일 때 얻어지는 유전체 조성물을 공기 중에서 900~1200℃에서 2시간 소결하였을 때의 소결 특성과 유전 특성을 나타낸 것이다.

<46> 【표 1】

실시예	x	소결온도 (℃)	수축율 (%)	품질계수 (Qxf)	유전율 (ϵ_r)	공진주파수 온도계수 ($\tau_f, \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
실시예1	1/5	1500	8.3	7000	7.2	-77.0
실시예2	1/4	1100	16.9	13900	9.8	-45.9
실시예3	1/3	1150	18.1	44900	7.5	-53
실시예4	3/7	950	14.7	46500	7.0	-16.0
실시예5	1/2	950	14.4	50200	5.2	-52.0

<47> 표 1에 나타나 있듯이 소결 온도는 $x = 1/5$ 인 경우 1500℃에서 P_2O_5 의 몰비율이 증가함에 따라 950℃까지 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 P_2O_5 의 증가에 따라 품질 계수는 증가하며 유전율은 감소하는 양상을 보이고, 공진 주파수 온도 계수는 모두 음의 값을 나타낸다. 하지만 P_2O_5 의 분율 (x)가 커지면 치밀화가 낮고 소결 온도를 증가시키면 액상이 형성되어 고밀도와 강도를 갖는 시편을 얻을 수 없었다.

<48> 따라서 x의 범위는 1/4에서 1/3 정도가 우수한 소결 특성과 유전 특성을 동시에 만족시키는 영역이다.

<49> 2. 실시예 6 ~ 실시예 28

<50> 실시예 6 ~ 실시예 28은 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ (A' 및 $A'' = Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Ni, Cu, Mn$)계 조성물에서 $x=1/4 \sim 1/3$, $A''=0$ 일 때와 $A'' \neq 0$ 인 치환 조성물의 유전 특성과 소결 특성의 변화를 확인하기 위하여 고주파용 유전체 조성물을 제조하였다. 그 제조 공정과 제조된 고주파용 유전체 조성물의 유전 특성 및 소결 특성을 분석한 결과를 설명하면 아래와 같다.

<51> 출발 물질로 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ (A' 및 $A'' = Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Ni, Cu, Mn$)에서 $x=1/4 \sim 1/3$ 인 조성에서 순도 99.9%의 $A'O$ 에 해당하는 $BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3, ZnO, MgO, NiO, CuO, MnO$ 를 $(NH_4)_2HPO_4$ 와 몰비율이 3 : 2와 2 : 2가 되도록 칭량하고, 상기 실시예 1~실시예 5와 마찬가지로 시편을 제조하여 소결 특성과 유전 특성을 측정하였다.

<52>

【표 2】

실시예	x	y						
		Ca	Ba	Sr	Zn	Mg	Mn	Cu
실시예3	1/3	1						
실시예6			1					
실시예7				1				
실시예8					1			
실시예9						1		
실시예10							1	
실시예11								1
실시예12		1/2			1/2			
실시예13		1/2						1/2
실시예14				1/2	1/2			
실시예15				1/2				1/2
실시예16					1/2		1/2	
실시예17					1/2			1/2
실시예2	1/4	1						
실시예18			1					
실시예19				1				
실시예20					1			
실시예21						1		
실시예22		2/3	1/3					
실시예23		1/3	2/3					
실시예24		1/3				2/3		
실시예25			2/3	1/3				
실시예26			1/3	2/3				
실시예27					1/3	2/3		
실시예28						2/3		1/3

【표 3】

실시예	소결온도 (℃)	소결밀도 (g/cm ³)	품질계수 (Qxf)	유전율 (ϵ_r)	공진주파수 온도계수 ($\tau_f, \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
실시예3	1150	2.95	44900	7.5	-53
실시예6	1150	3.39	5100	6.3	not linear
실시예7	1150	3.47	41800	7.4	-23
실시예8	875	3.22	28300	6.2	-204
실시예9	1150	2.98	52000	5.8	-746
실시예10	1050	3.32	20800	7.1	-88
실시예11	950	3.69	46700	6.7	-359
실시예12	850	3.30	42300	7.1	-98
실시예13	875	3.38	55100	7.1	-80
실시예14	900	3.74	52300	7.2	-81
실시예15	875	3.80	43100	6.9	-71
실시예16	925	3.49	12200	7.0	not linear
실시예17	925	3.90	8300	8.9	-170
실시예2	1100	3.00	13900	9.8	-46
실시예18	1170	5.03	38100	11.4	not linear
실시예19	1150	4.44	22300	12.6	44
실시예20	875	3.44	52000	5.3	-101
실시예21	1150	2.61	49400	5.1	-27
실시예22	1100	3.51	8250	8.9	-121
실시예23	1200	4.08	5680	8.8	-79
실시예24	1100	3.33	21600	7.2	-65
실시예25	1170	4.90	33150	13.0	79
실시예26	1170	4.64	34300	13.2	80
실시예27	1100	3.17	33600	5.7	-89
실시예28	1100	3.05	36570	6.0	-41

<54> $(1-x)(A_{1-y}A'_y)O-xP_2O_5$ ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$) 조성물의 소결 특성과 유전 특성을 나타낸 상기 표 2 및 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 6~17에서는 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ (A' 및 $A'' = \text{Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Ni, Cu, Mn}$)의 $x = 1/3$ 인 경우 A' 이온의 변화와 A'' 치환 조성물의 소결 특성 및 유전 특성을 나타낸 것이다. 유전율은 5~9 정도로 매우 작으며, 품질 계수는 매우 우수한 값을 나타내었다.

<55> 또한 공진 주파수 온도 계수는 모두 음의 값을 나타냄을 알 수 있다. 특히, $A' = \text{Zn}$ 인 경우 소결 온도가 875°C 로 매우 낮으며, 따라서 $A'' = \text{Zn}$, Cu 의 치환은 품질 계수를 저하시키지 않으면서 소결 온도를 925°C 이하로 저하시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

<56> 또한 실시예 18~28은 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)\text{O-xP}_2\text{O}_5$ (A' 및 $A'' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$)의 $x = 1/4$ 인 경우 A' 이온의 변화와 A'' 치환 조성물의 소결 특성 및 유전 특성을 나타낸 것이다. $A'\text{O}$ 또는 $A''\text{O}$ 의 분율 증가로 유전율의 증가 경향을 나타내며, 품질 계수도 $x = 1/3$ 과 마찬가지로 높은 값을 나타내었다. 또한 대부분 조성이 음의 공진 주파수 온도 계수를 갖는 반면, $A' = \text{Sr}$ 인 경우 공진 주파수 온도 계수가 +44의 값을 가지고, 비직선적인 온도 계수 특성을 나타내는 $A' = \text{Ba}$ 인 경우에도 Sr 의 치환에 의해 양의 온도 계수를 갖도록 조절할 수 있다.

<57> 3. 실시예 29 ~ 실시예 48

<58> 실시예 29 ~ 실시예 48은 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)\text{O-xP}_2\text{O}_5$ 주 조성물에 산화물 소결 조제를 첨가한 경우 이에 따른 소결 특성과 유전 특성의 변화를 확인한 것이다. 상기 다른 실시예와 마찬가지로 혼합하여 하소된 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)\text{O-xP}_2\text{O}_5$ 분말에 소결 조제를 원하는 중량비로 혼합하고 상기 혼합 공정과 동일한 방식으로 24시간 분쇄하였다. 소결 조제로 CuO , B_2O_3 , Bi_2O_3 중 어느 하나 이상을 1~5 중량부 첨가하여 상기 다른 실시예와 같은 방법으로 시편을 제조하였다.

<59> 다음 표 4 및 표 5는 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)\text{O-xP}_2\text{O}_5$ 로 이루어진 주조성에 소결 조제를 혼합한 유전체 조성물을 공기 중에서 $850\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 에 소결하였을 때의 소결 특성과 유전 특성을 나타낸 결과이다.

<60>

【표 4】

실시예	x	y							첨가제 (중량부)		
		Ca	Ba	Sr	Zn	Mg	Mn	Cu	CuO	B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
실시예29	1/3	1							3		
실시예30		1								3	
실시예31			1						3		
실시예32				1					3		
실시예33				1						3	
실시예34					1				3		
실시예35					1					3	
실시예36						1			3		
실시예37							1		3		
실시예38								1	3		
실시예39								1			3
실시예40	1/4	1							3		
실시예41			1						3		
실시예42			1							3	
실시예43				1					3		
실시예44						1					3
실시예45			1/3	2/3					3		
실시예46			1/3	2/3						3	
실시예47			2/3	1/3					3		
실시예48			2/3	1/3						3	

【표 5】

실시예	소결온도 (℃)	소결밀도 (g/cm ³)	품질계수 (Qxf)	유전율 (ϵ_r)	공진주파수 온도계수 ($\tau_f, \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
실시예29	1000	2.99	31000	7.6	-62
실시예30	1050	2.91	36000	7.4	-70
실시예31	1100	3.30	2700	6.4	not linear
실시예32	1000	3.45	35000	7.5	-31
실시예33	1050	3.42	37000	7.2	-32
실시예34	850	3.19	31000	6.9	-220
실시예35	850	3.25	33200	6.6	-240
실시예36	1000	3.00	40000	5.9	-700
실시예37	950	2.95	11200	7.2	-90
실시예38	900	3.70	44000	6.5	-324
실시예39	875	3.65	41000	6.3	-392
실시예40	1000	3.01	8500	9.2	-52
실시예41	900	5.01	38700	11.6	0
실시예42	900	4.85	56100	11.0	1
실시예43	900	4.38	14900	12.6	26
실시예44	900	2.63	31000	5.3	-40
실시예45	900	4.66	28000	13.3	31
실시예46	900	4.59	31000	12.9	40
실시예47	900	4.92	27500	13.1	25
실시예48	900	4.89	30500	13.0	29

<62> 상기 표 4 및 표 5의 결과로부터 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 주조성물에 산화물 CuO, B_2O_3 , Bi_2O_3 를 첨가한 경우 소결 온도를 크게 낮출 수 있음을 볼 수 있다. 특히 이들 소결 조제는 품질 계수와 유전율은 크게 감소시키지 않으면서 소결 온도를 저하시키는 장점을 갖고 있다. 또한 상기 실시예 19에 해당하는 조성물($x = 1/4$, $A' = Sr$)의 경우 CuO 및 B_2O_3 의 첨가시 소결 온도가 900℃일 뿐 아니라 공진 주파수 온도 계수를 음의 값으로 조절하여 0ppm/℃로 보상이 가능함을 알 수 있다.

<63> 따라서 첨가제가 들어간 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 조성물은 소결이 1000℃ 이하에서 이루어지므로 은, 구리 또는 은/팔라듐과 같이 저융점 전극과 함께 소성하여 적층 소자를 만들 수 있다.

<64> 또한 유전율이 10 부근이고 품질 계수가 30,000 이상의 우수한 유전 특성을 가지므로 GHz 대역의 마이크로파용 소자에도 충분히 사용할 수 있다.

【발명의 효과】

<65> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 유전체 조성물은 아주 소량의 첨가제만으로, 1,000℃ 이하에서 소결이 이루어지기 때문에 은(Ag)과 같은 저융점 전극과 동시 소성이 가능하고, 이렇게 제조된 세라믹 유전체 조성물은 적층 캐패시터(MLCC)에 유전체로 사용이 가능하며 유전 손실이 작고 유전율 온도 계수가 작기 때문에 PCS 등의 이동 통신용 부품을 제조하기에 적합하다.

<66> 특히, 첨가제가 첨가된, $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 주 조성물 (A' 및 $A'' = Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Ni, Cu, Mn$)계 유전체 조성물은 낮은 유전 손실과 저온 소결의 특성을 갖으며 공진 주파수 온도 변화가 매우 작기 때문에 온도 안정 부품, 예를 들어 온도 안정 캐패시터(NPO MLCC), 마이크로파용 오실레이터, 기판, 필터, 평면 안테나 등에 사용이 가능하고, 또한 우수한 유전특성을 갖는 조성의 범위가 넓고 소결 온도에 따라 유전 특성이 거의 변하지 않기 때문에 안정적인 생산이 가능하다는 장점이 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

A' 및 A"는 Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Ni, Cu, Mn 중에서 각각 선택된 어느 하나이고, x 및 y는 각각 몰비로써 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$ 의 범위로 이루어질 때에, 일반식 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 으로 조성되는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 조성물 100 중량부에 대하여 CuO, B₂O₃, Bi₂O₃로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 소결조제를 0.01 ~ 5중량부로 더 함유함을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물.

【청구항 3】

(a) A'와 A"는 Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Ni, Cu, Mn를 구성하는 그룹에서 선택된 원소이고, x 및 y는 각각 몰비로써 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$ 의 범위일 때, 일반식 $(1-x)(A'_{1-y}A''_y)O-xP_2O_5$ 로 조성된 조성물을 준비하는 단계;

(b) 상기 조성물로 적어도 2개의 박막층을 적층하여 적층물을 얻는 단계;

(c) 상기 적층물을 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 조성물을 테이프로 성형하는 단계; 상기 테이프를 적어도 두 개층으로 적층하여 적층 테이프를 얻는 단계; 상기 적층 테이프를 소결하는 단계

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 5】

제 3항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 조성물을 페이스트로 형성하는 단계; 상기 페이스트를 적어도 두 번 적층 인쇄하여 적층 인쇄물을 얻는 단계; 상기 적층 인쇄물을 소결하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 6】

제 4항 또는 제 5항에 있어서, 상기 적층 테이프 또는 적층 인쇄물의 각 층사이에 내부 전극을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 7】

제 3항에 있어서, 상기 조성물 중 $(A'_{1-y}A''_y)O$ 는 BaO, SrO, CaO, ZnO, MgO, NiO, CuO, MnO 중에서 선택된 적어도 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 8】

제 3항에 있어서, 상기 조성물은 소결 조제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 9】

제 8항에 있어서, 상기 소결 조제는 B_2O_3 , CuO , Bi_2O_3 중에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.

【청구항 10】

제 3항에 있어서, 상기 조성물은 B_2O_3 , CuO , Bi_2O_3 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 상기 조성물의 100중량부에 대하여 0.01~5 중량부로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 인산염계 저유전율 세라믹 조성물을 이용한 유전체 기판의 제조 방법.